



0400
5-2301
0400
0403-01
Atty. Dkt. No. 084437/0143

②

THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Mutsuo NISHI et al.
Title: POROUS POLYESTER FILM
Appl. No.: 09/824,251
Filing Date: April 3, 2001
Examiner: Unassigned
Art Unit: Unassigned

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith are certified copies of said original foreign applications:

Japanese Patent Application No. 2000-100888 filed April 3, 2000; and

Japanese Patent Application No. 2000-164629 filed June 1, 2000.

Please direct all correspondence to the undersigned attorney or agent at the address indicated below.

Respectfully submitted,

Date

5/16/01

By



FOLEY & LARDNER
Washington Harbour
3000 K Street, N.W., Suite 500
Washington, D.C. 20007-5109
Telephone: (202) 672-5571
Facsimile: (202) 672-5399

Harold C. Wegner
Attorney for Applicant
Registration No. 25,258

09/824,251



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-164629

出 願 人

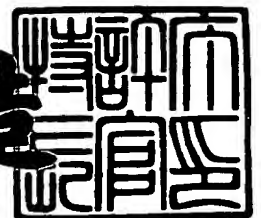
Applicant (s):

東洋紡績株式会社

2001年 4月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3027825

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN00-0370

【提出日】 平成12年 6月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08J 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

【氏名】 佐々木 靖

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

【氏名】 山田 浩二

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

【氏名】 西 睦夫

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 空洞含有複合ポリエステル系フィルム及び感熱転写記録材料用基材フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステル樹脂と前記ポリエステル樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂を含有する組成物からなる空洞含有層（A 層）と、A 層の少なくとも片面に共押し出し法により積層された、白色無機微粒子を 5～45 重量%含有するポリエステル層（B 層）からなる複合フィルムであって、フィルム全体の見かけ比重が 0.85～1.35 であり、かつ A 層の下記式で定義される空洞積層数密度が 0.20 個/ μm 以上であることを特徴とする空洞含有複合ポリエステル系フィルム。

A 層の空洞積層数密度（個/ μm ）

= A 層の厚み方向の空洞数（個）/A 層の厚み（ μm ）

【請求項 2】 前記 A 層中のポリエステル樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂がポリオレフィン及び／またはポリスチレンを含み、かつ A 層中にはポリエチレングリコールまたはその誘導体を実質的に含まないことを特徴とする請求項 1 記載の空洞含有複合ポリエステル系フィルム。

【請求項 3】 前記 A 層中のポリエステル樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂がポリメチルペンテン及びポリスチレンを含有するとともに、下記式（1）、（2）、及び（3）を満足することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の空洞含有複合ポリエステル系フィルム。

$$\eta_o / \eta_s \leq 1.0 \quad \dots (1)$$

$$0.01 \leq P_s / P_o \leq 1.0 \quad \dots (2)$$

$$2 \leq P_t \leq 15 \quad \dots (3)$$

〔ここで、 η_o 及び η_s は、それぞれポリメチルペンテン及びポリスチレンの溶融粘度（いずれも樹脂温度が 285℃で、剪断速度が 100/秒での値をいい、単位はポイズである）であり、 P_o 及び P_s は、それぞれポリメチルペンテン及びポリスチレンのフィルム全体重量に対する含有量（単位：重量%）、 P_t は、ポリエステル樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂全体のフィルム全体重量に対する含有量

(単位：重量％)を示す。]

【請求項 4】 B 層中に含有される白色無機微粒子が酸化チタンであることを特徴とする請求項 1、2、または 3 記載の空洞含有複合ポリエステル系フィルム。

【請求項 5】 前記空洞含有複合ポリエステル系フィルムの少なくとも片面に、ポリエステル系、ポリウレタン系から選ばれた少なくとも 1 種からなる樹脂成分を含む被覆層が設けられており、かつ前記被覆層が少なくとも 1 軸方向に延伸されていることを特徴とする請求項 1、2、3、または 4 記載の空洞含有複合ポリエステル系フィルム。

【請求項 6】 前記 A 層組成物が、自己回収原料を 20 重量％以上含有することを特徴とする請求項 1、2、3、4、または 5 記載の空洞含有複合ポリエステル系フィルム。

【請求項 7】 請求項 1、2、3、4、5、または 6 記載の空洞含有複合ポリエステル系フィルムであって、前記フィルムの B 層表面のダイナミック硬度が 5.0 以下であり、かつ前記表面の光沢度が 20％以上であることを特徴とする感熱転写記録材料用基材フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、空洞含有ポリエステル系フィルム及び感熱転写記録材料用基材フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

合成樹脂を主原料とする空洞含有フィルムは、その内部に形成された多数の独立空洞（ボイド）によってフィルム自体を軽量化できる点や、筆記性や鮮明な印刷・転写性が得られることから、合成紙（紙代替物）としての活用がすすんでいる。

【0003】

その中でも、ポリエチレンテレフタレート（PET）に代表されるポリエス

ルを主体とする空洞含有フィルム（ポリエステル系空洞含有フィルム）は、優れた耐熱性と強度特性を併せ持つため、感熱転写記録を初めとする各種記録材料用、配送伝票用、ラベル用等に幅広く用いられている。

【 0 0 0 4 】

なお、ポリエステル系空洞含有フィルムの製造方法としては、ポリエステルに非相溶な熱可塑性樹脂を添加して2軸延伸したもの（例えば、特開昭49-134755号公報、特公昭54-29550号公報、特開平4-296819号公報、特開平8-143692号公報など）が開示されている。

【 0 0 0 5 】

また、複合構造を有する空洞含有ポリエステル系フィルム及びその感熱転写記録材料用基材としての適用例（特公平6-96281号公報、特開平11-240972号公報）も開示されている。

【 0 0 0 6 】

さらに、感熱転写記録における感度特性、例えば昇華転写記録における階調表現能力は、基材に用いられる空洞含有フィルムのクッション性が向上すればする程（換言すれば、空洞含有率が大きくなる程）向上することは、よく知られているが、反面フィルムのハンドリング性（耐折れシワ性等）が低下するという問題があった。

【 0 0 0 7 】

このように、高い空洞含有率を維持しながらフィルムのハンドリング性（耐折れシワ性等）を改良することは非常に困難な課題であり、この課題を解決するために種々の試みがなされている。

【 0 0 0 8 】

例えば、ポリエチレングリコールまたはその誘導体をポリエステル中に添加することによって、空洞形成剤であるポリオレフィンを微分散化させ、フィルムをソフト化する方法（特許第2952918号公報）、空洞形成剤としてポリスチレンと2種のポリオレフィンとを特定の混合比で併用添加する方法（特開平10-338763号公報）、フィルム全体の空洞含有率（クッション性）を十分なハンドリング性が確保できる範囲内におさえつつ、共押出し法を用いて高感度化

を図る方法（特開平 1 1 - 2 4 0 9 7 2 号公報）等が提案されている。

【 0 0 0 9 】

しかしながら、これらの方法においても、フィルムのハンドリング性と高感度化とを高度に満足させることは困難であり、より一層、ハンドリング特性と感度特性に優れたフィルムが求められている。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、合成紙としての優れた特性（印刷性、白色度再現性、隠蔽性等）を有し、かつハンドリング性が改良された空洞含有複合ポリエステル系フィルムを提供することにある。

さらに、もう一つの目的は、ハンドリング性及び感度特性に高度に優れた感熱転写記録材料用基材フィルムを提供することにある。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

すなわち、前記課題を解決することができた空洞含有複層ポリエステル系フィルムおよび感熱転写記録材料用基材フィルムとは、以下の通りである。

【 0 0 1 2 】

本発明の第 1 の発明は、ポリエステル樹脂と前記ポリエステル樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂を含有する組成物からなる空洞含有層（A 層）と、A 層の少なくとも片面に共押し出し法により積層された、白色無機微粒子を 5 ～ 4 5 重量%含有するポリエステル層（B 層）からなる複合フィルムであって、フィルム全体の見かけ比重が 0. 8 5 ～ 1. 3 5 であり、かつ A 層の下記式で定義される空洞積層数密度が 0. 2 0 個 / μ m 以上であることを特徴とする空洞含有複合ポリエステル系フィルムである。

A 層の空洞積層数密度（個 / μ m）

= A 層の厚み方向の空洞数（個） / A 層の厚み（ μ m）

【 0 0 1 3 】

第 2 の発明は、前記 A 層中のポリエステル樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂がポリオレフィン及び／またはポリスチレンを含み、かつ A 層中にはポリエチレングリ

コールまたはその誘導体を実質的に含まないことを特徴とする第 1 の発明に記載の空洞含有複合ポリエステル系フィルムである。

【 0 0 1 4 】

第 3 の発明は、前記 A 層中のポリエステル樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂がポリメチルペンテン及びポリスチレンを含有するとともに、下記式 (1)、(2)、及び (3) を満足することを特徴とする第 1 または 2 の発明に記載の空洞含有複合ポリエステル系フィルムである。

$$\eta_o / \eta_s \leq 1.0 \quad \dots (1)$$

$$0.01 \leq P_s / P_o \leq 1.0 \quad \dots (2)$$

$$2 \leq P_t \leq 15 \quad \dots (3)$$

[ここで、 η_o 及び η_s は、それぞれポリメチルペンテン及びポリスチレンの溶解粘度（いずれも樹脂温度が 285℃ で、剪断速度が 100 / 秒での値をいい、単位はポイズである）であり、 P_o 及び P_s は、それぞれポリメチルペンテン及びポリスチレンのフィルム全体重量に対する含有量（単位：重量％）、 P_t は、ポリエステル樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂全体のフィルム全体重量に対する含有量（単位：重量％）を示す。]

【 0 0 1 5 】

第 4 の発明は、B 層中に含有される白色無機微粒子が酸化チタンであることを特徴とする第 1、2、または 3 の発明に記載の空洞含有複合ポリエステル系フィルムである。

【 0 0 1 6 】

第 5 の発明は、前記空洞含有複合ポリエステル系フィルムの少なくとも片面に、ポリエステル系、ポリウレタン系から選ばれた少なくとも 1 種からなる樹脂成分を含む被覆層が設けられており、かつ前記被覆層が少なくとも 1 軸方向に延伸されていることを特徴とする第 1、2、3、または 4 の発明に記載の空洞含有複合ポリエステル系フィルムである。

【 0 0 1 7 】

第 6 の発明は、前記 A 層組成物が、自己回収原料を 20 重量％以上含有することを特徴とする第 1、2、3、4、または 5 の発明に記載の空洞含有複合ポリエ

ステル系フィルムである。

第7の発明は、第1、2、3、4、5、または6の発明に記載の空洞含有複合ポリエステル系フィルムであって、前記フィルムのB層表面のダイナミック硬度が5.0以下であり、かつ前記表面の光沢度が20%以上であることを特徴とする感熱転写記録材料用基材フィルム。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明におけるポリエステルとは、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸のごとき芳香族ジカルボン酸又はそのエステルとエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールのごときグリコールとを重縮合させて製造されるポリエステルである。これらのポリエステルは芳香族ジカルボン酸とグリコールとを直接エステル化反応させた後重縮合させる方法のほか、芳香族ジカルボン酸のアルキルエステルとグリコールとをエステル交換反応させた後重縮合させるか、あるいは芳香族ジカルボン酸のジグリコールエステルを重縮合させるなどの方法によって製造することができる。

【0019】

かかるポリエステルの代表例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートあるいはポリエチレン-2,6-ナフタレートなどが挙げられる。このポリエステルはホモポリマーであってもよく、第三成分を共重合したものであっても良い。いずれにしても本発明においては、エチレンテレフタレート単位、トリメチレンテレフタレート単位、ブチレンテレフタレート単位あるいはエチレン-2,6-ナフタレート単位が70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上であるポリエステルを用いることが好ましい。なお、上記ポリエステルは単独で使用してもよく、あるいは2種以上混合して使用してもよい。

【0020】

本発明の空洞含有複合ポリエステル系フィルムは、ポリエステル樹脂と前記ポリエステル樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂を含有する組成物からなる空洞含有層（

A層)を有する。そして、A層に空洞を形成させることによって、空洞含有フィルムとしての種々の特性を発現させることが出来る。

【0021】

ここで、A層に含有させることが出来るポリエステル樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂としては、フィルムの2軸延伸工程においてマトリックスポリマーであるポリエステルとの界面に空洞形成可能な樹脂であれば何ら制限されるものではないが、例えばポリメチルペンテンやポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂等が例示される。

【0022】

またA層には、隠蔽性等を向上させるため、無機または有機の粒子を必要に応じて含有させてもよい。使用可能な粒子としては、シリカ、カオリナイト、タルク、炭酸カルシウム、ゼオライト、アルミナ、硫酸バリウム、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化チタン、硫化亜鉛、有機白色顔料等が例示されるが特に限定されるものではない。これらの粒子は、予めポリエステル樹脂中及び／又はポリエステル樹脂に非相溶な熱可塑性樹脂中に含有させておくことで、フィルム内に含有させることができる。

【0023】

本発明の空洞含有複合ポリエステル系フィルムは、A層の少なくとも片面に共押し出し成形された、白色無機微粒子を5～45重量%含有するポリエステル層(B層)を有する。そして、B層を共押し出し成形することによって、フィルムの隠蔽性や白度、感熱転写記録時の優れた感度特性を達成することが出来る。

【0024】

前記白色無機粒子としては、アナターゼ型もしくはルチル型の酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫化亜鉛が例示されるが、アナターゼ型もしくはルチル型の酸化チタンが最も好ましい。これは、フィルムに隠蔽性を付与するのに効果的なこと、その結果、A層の色調が多少変動してもフィルム表面の安定した色調が得られること、また感熱転写記録時の感度特性を著しく向上することが

可能となるからである。

【 0 0 2 5 】

また、上記白色無機粒子のB層に対する含有量は、5～45重量%以上でなければならない。白色無機粒子のB層に対する含有量が5重量%未満では、上記の効果が得られない。逆に、白色無機粒子のB層に対する含有量が45重量%を超えると、フィルム表面が極端にマット化（粗面化）し、またフィルム表面の強度が著しく低下する。

【 0 0 2 6 】

前記白色無機微粒子の、より好ましい含有量は、その用途によって異なる。本発明の空洞含有複合ポリエステル系フィルムを感熱転写記録材料用基材フィルムとして用いる場合には、B層に対する白色無機微粒子の含有量が20～45重量%であることが好ましく、より好ましくは23～40重量%であり、特に好ましくは25～37重量%である。これは、白色無機粒子のB層に対する含有量が20重量%未満では、感熱転写記録時の感度特性を著しく向上することが困難となるためである。

【 0 0 2 7 】

また、ラベル、伝票、商業印刷等の一般用途に本発明の空洞含有複合ポリエステル系フィルムを用いる場合には、B層に対する白色無機微粒子の含有量が5～30重量%であることが好ましく、より好ましくは10～28%であり、特に好ましくは13～25%である。これは、白色無機粒子のB層に対する含有量が30重量%を超えると、フィルムの表面強度が大きく低下するためである。

【 0 0 2 8 】

ここで、上記一般用途において、B層に対する白色無機微粒子の含有量の上限値が感熱転写記録用途よりも低い理由は以下の通りである。すなわち、昇華転写記録等の感熱転写記録材料では、一般に受像面表層に離型性が付与され、離型加工が施されない一般用途よりも表面のデラミは生じにくい。そのため、昇華転写記録等の感熱転写記録材料用途よりも、一般用途の方がフィルムの表面強度に対する要求レベルが高くなるためである。

【 0 0 2 9 】

なお、B層には複数の種類の無機粒子を組合せて用いても良いし、無機粒子以外の添加剤、例えば蛍光増白剤や帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を添加してもかまわない。

【0030】

また、本発明の空洞含有複合ポリエステル系フィルムを昇華転写記録等の感熱転写記録材料用基材フィルムとして用いる場合には、受像面となるB層表面のダイナミック硬度を5.0以下とし、かつ前記表面の光沢度を20%以上とすることが好ましい。これは、B層表面のダイナミック硬度が5.0を超える場合には、感熱転写記録感度（昇華転写階調表現性）が不十分となり、また前記表面の光沢度が20%未満の場合には、感熱転写記録材料の表面光沢が不十分となるからである。

【0031】

ここで、B層表面のダイナミック硬度とB層表面の光沢度を本発明の範囲内とするための方法は制限されるものでなく任意であるが、B層に対する白色無機微粒子の含有量を前記のように20～40重量%とするとともに、後述するフィルムの延伸成形プロセスにおいて、特殊な縦延伸法を採用することによって達成できる。なお、具体的な達成手段については、延伸成形法に関する説明の中で詳述する。

【0032】

また、前記一般用途及び感熱転写記録材料用途において、B層の積層厚みは特に制限されるものではなく、その機能を実質的に発現させるために必要な厚みとすればよい。なお、B層の厚みは1層あたり1 μ m以上であり、より好ましくは2 μ m以上、更に好ましくは3 μ m以上、最も好ましくは4 μ m以上である。一方、B層の厚みの上限は、フィルム全体厚みに対しB層全体（表面及び／又は裏面）の厚みを30%以下であることが好ましく、より好ましくは25%以下であり、特に好ましくは20%以下である。

【0033】

また、B層はA層の片面に積層してもよく、A層の両面に積層してもよいが、前記一般用途においてはA層の両面にB層をほぼ均一な厚み（B層の表裏厚み差

≦ 5 0 %) に積層することが好ましい。さらに、前記感熱転写記録材料用途においては、A層の片面にのみB層を積層することが好ましい。

【 0 0 3 4 】

次に、本発明の空洞含有複合ポリエステル系フィルムは、フィルム全体の見かけ比重が 0. 8 5 ~ 1. 3 5 である必要があり、好ましくは 0. 9 0 ~ 1. 3 3、より好ましくは 0. 9 5 ~ 1. 3 0、最も好ましくは 1. 0 0 ~ 1. 2 5 である。そして、フィルム全体の見かけ比重が 1. 3 5 を超える場合には、空洞含有フィルムとしての優れた特性を得ることが出来ない。逆に、フィルム全体の見かけ比重が 0. 8 5 を下回る場合には、2 軸延伸ポリエステルフィルムの特徴であるフレキシビリティを確保することが出来ず、フィルムのハンドリング性（耐折れシワ性）が不良となる。

【 0 0 3 5 】

本発明の空洞含有複合ポリエステル系フィルムは、A層の空洞積層数密度が 0. 2 0 個 / μm 以上であることが必要であり、好ましくは 0. 2 5 個 / μm 以上、特に好ましくは 0. 3 0 個 / μm 以上である。なお、上記積層数密度は下記式で定義される。

A層の空洞積層数密度（個 / μm ）

= A層の厚み方向の空洞数（個） / A層の厚み（ μm ）

【 0 0 3 6 】

A層の空洞積層数密度は、本発明の最も重要な要件であり、この要件を満足することによって初めて、従来の空洞含有ポリエステル系フィルムでは得られなかった優れたハンドリング性が得られる。そして、A層の空洞積層数密度が 0. 2 0 個 / μm 未満の場合には、たとえフィルム全体の見かけ比重が 0. 8 5 以上であったとしても、フィルムのハンドリング性（耐折れシワ性）が不良となる。

【 0 0 3 7 】

本発明の空洞含有複合ポリエステル系フィルムを製造するに際し、前記フィルム全体の見かけ比重とA層の空洞積層数密度を本発明の範囲内とするための方法は特に制限されるものではなく任意であるが、好ましく方法は、以下の通りである。

【 0 0 3 8 】

すなわち、(a) A層中に含有されるポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂として、特定の樹脂を特定の混合比率で用い、かつ(b)ポリマーメルトラインの特定の部位に特定の静的混合器を設置する方法によって達成される。

【 0 0 3 9 】

まず、A層中に含有されるポリエステル樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂は、ポリメチルペンテン及びポリスチレンを含有し、下記式(1)、(2)、及び(3)を満足することが好ましい。

$$\eta_o / \eta_s \leq 1.0 \quad \dots (1)$$

$$0.01 \leq P_s / P_o \leq 1.0 \quad \dots (2)$$

$$2 \leq P_t \leq 15 \quad \dots (3)$$

【 0 0 4 0 】

[ここで、 η_o 及び η_s は、それぞれポリメチルペンテン及びポリスチレンの溶融粘度(いずれも樹脂温度が285℃で、剪断速度が100/秒での値をいい、単位はポイズである)であり、 P_o 及び P_s は、それぞれポリメチルペンテン及びポリスチレンのフィルム全体重量に対する含有量(単位:重量%)、 P_t は、ポリエステル樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂全体のフィルム全体重量に対する含有量(単位:重量%)を示す。]

【 0 0 4 1 】

前記ポリスチレンとしては、アタクティックポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、アイソタクティックポリスチレン、またこれらの樹脂をマレイン酸やアクリル酸等により変性したものも含まれる。かかるポリスチレンは溶融粘度 η_s が1,000~10,000ポイズであることが好ましく、特に好ましくは3,000~7,000ポイズである。

【 0 0 4 2 】

また、前記ポリメチルペンテンとしては、ホモポリマーであってもよく、あるいはポリメチルペンテンを主成分とし、その特性が損なわれない範囲で、他のポリオレフィン(副成分として混合または共重合(グラフト共重合、ブロック共重合)してもよい。ここで、副成分として使用できるポリオレフィンとしては、ポ

リエチレン、ポリプロピレンやこれらに種々の成分を共重合させたものが挙げられる。これらの副成分としてのポリオレフィンの量は、ポリメチルペンテンの量を超えないことが好ましい。かかるポリメチルペンテンは溶融粘度 η_0 が3, 500ポイズ以下であることが好ましく、特に好ましくは2, 000ポイズ以下である。

【0043】

前記(1)式は、A層中に併用添加するポリメチルペンテンとポリスチレンの溶融粘度比(η_0/η_s)に関し、好ましい範囲を規制した式である。なお、より好ましい η_0/η_s の範囲は0.8以下、特に好ましい範囲は0.5以下である。そして、 η_0/η_s を1.0以下とすることによって、メルトラインに設置された静的混合器との相乗効果が大きくなり、ポリエステル樹脂中でのポリエステル樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂の分散性を著しく向上させ、A層の空洞積層数密度を0.20個/ μm 以上とすることが可能となる。

【0044】

逆に、 η_0/η_s が1.0を超える場合には、ポリエステル樹脂中でのポリエステル樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂の分散が不十分となって、空洞積層数密度を本発明の範囲内とすることが困難となる。この理由は明確でないが、 η_0/η_s が1.0を超える場合には、メルトライン中の静的混合器で発生する剪断応力の緩衝材としてポリスチレンが作用し始め、ポリメチルペンテンの分散が十分に進まないためではないかと考えられる。

【0045】

前記(2)式は、ポリスチレンとポリメチルペンテンの含有量の重量比(P_s/P_o)に関し、好ましい範囲を規制した式である。なお、より好ましい P_s/P_o の範囲は0.05~0.7であり、特に好ましい範囲は0.1~0.5である。そして、 P_s/P_o が0.01未満、すなわちポリスチレンが実質的に含有しない場合には、ポリメチルペンテンが著しく粗粒分散する。逆に P_s/P_o が1を超える場合には、ポリエステル樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂を含有させることにより発現する空洞形成能力が著しく低下するので好ましくない。

【0046】

なお、A層中には、前記ポリスチレンとポリメチルペンテン以外の熱可塑性樹脂も併用して含有させることが出来る。特に、少量のポリプロピレンを併用することは、フィルムの製造安定性を向上させるために有効である。この場合、前記(1)～(3)式の範囲内でポリプロピレンを併用することが好ましいのは当然であるが、ポリプロピレンの含有量はポリメチルペンテンの含有量以下とすることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

前記(3)式は、A層中に含有されるポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂全体(ポリスチレンとポリメチルペンテン及びポリプロピレン等を含む)のフィルム全体重量に対する総含有量(Pt)に関し、好ましい範囲を規制した式である。なお、より好ましいPtの範囲は3～15重量%、特に好ましい範囲は5～10重量%である。そして、Ptが2重量%未満の場合、フィルム内部に形成される空洞の量が少なすぎ、フィルム全体の見かけ比重を1.35以下とすることが困難となるので好ましくない。逆に、Ptが15重量%を超える場合には、フィルム全体の見かけ比重が0.85未満となって、ハンドリング性が低下する傾向にあるので好ましくない。

【 0 0 4 8 】

一方、ポリマーメルトラインに設置される静的混合器としては、スタティックミキサーやオリフィス等があげられる。なお、具体的な達成手段については、延伸成形法に関する説明の中で詳述する。

【 0 0 4 9 】

本発明の空洞含有ポリエステル系フィルムの延伸成形方法は任意であり、特に制限されるものではないが、例えば以下のようにして製造することが出来る。

【 0 0 5 0 】

まず、ポリエステル樹脂と、ポリエステル樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂との混合は、予備的にペレット混合して押出機に供給することが好ましい。ペレットを攪拌、混合する方法としては、原料空送系での自然攪拌、インラインミキサーを用いた連続攪拌、バッチ処理のミキサーを用いる方法を単独あるいは組合せて用いることが出来る。

【 0 0 5 1 】

原料ペレットを予備混合することによって、後続の押出し機スクリー部でのデッドスペースを低減することが可能となり、メルトライン中でのポリマーの劣化が抑制される。逆に、ペレット混合なしで押出し機に原料を供給した場合には、原料組成の不均質化によって、溶融ポリマーの部分的な滞留を生じる結果、フィルム品質が不均質化する恐れがある。

【 0 0 5 2 】

次いで、ペレット混合した原料を押出し機に供給する。押出し機は単軸押出し機あるいは2軸押出し機等が使用可能であるが、工業生産においては吐出能力の安定性から単軸押出し機が好ましい。なお、単軸押出し機を用いる場合、そのスクリー形状は任意であるが、本発明においては、ダブルフライト型のスクリーを採用することが好ましい。ポリマーの吐出能力の点からは通常のシングルフライトスクリーが優れるが、不均質なペレット混合物の押出しにおいては、デッドスペースを排除し、フィルム品質の安定化を図るため、ダブルフライトスクリーの採用が好ましい。

【 0 0 5 3 】

次に、押出機によって溶融・混合されたポリマーは、定量供給装置及びフィルターを介し、共押出しユニット（フィードブロックまたはマルチマニホールドダイ）に供給される。

【 0 0 5 4 】

なお、本発明においては、フィルム全体の見かけ比重とA層の空洞積層数密度を本発明の範囲内とするため、溶融ポリマーを前記共押出しユニットに供給する直前にスタティックミキサーあるいはオリフィス等の静的混合器を設置し、溶融ポリマーを再攪拌することが好ましい。

【 0 0 5 5 】

ただし、工業生産スケールで本方法を実施する場合には、出来るだけ小さい圧力損失で優れた分散効果を得ることが必要となる。一般に、オリフィスを用いて溶融ポリマーに高剪断を加えた場合には優れた分散効果が得られていることは知られているが、その効果に比例して圧力損失も大きくなって設備負荷が増大する

。本発明では、この問題を解決するため、静的混合器として5～20エレメント（より好ましくは8～16エレメント）の攪拌翼を有するスタティックミキサーを装着することが好ましい。これによって、設備負荷の増大を（高々1MPa～5MPa程度の圧力損失に）抑えつつ、前記原料組成との優れた相乗効果を発現させることが可能となり、フィルム全体の見かけ比重とA層の空洞積層数密度を本発明の範囲内とすることが可能となる。

【0056】

一方、B層原料はA層とは別の押出し機から供給され、定量供給装置、フィルターを介して前記の共押出しユニット（フィードブロックまたはマルチマニホールドダイ）に供給され、共押出しユニット内でA層の片面もしくは両面に接合される。

【0057】

このようにして接合された熔融ポリマーを、単一のフラットダイから押し出して冷却ドラム上にキャストイングし、未延伸フィルムを製造する。冷却ドラムへのキャストイングに際しては、静電密着法やエアナイフ法を用いることが出来る。

【0058】

次に、前記の方法で製造した未延伸フィルムを、2軸延伸及び熱処理する。第1段の縦延伸工程では、周速が異なる2本あるいは多数本のロール間で延伸する。このときの加熱手段としては、加熱ロールを用いる方法でも非接触の加熱方法を用いる方法でもよく、それらを併用してもよい。

【0059】

ただし、ポリエステルと非相溶性樹脂との界面に均一に空洞を発現させるためには、加熱ロールを用いて未延伸フィルムをポリエステルの2次転移温度以下の温度、好ましくは50～70℃に均一加熱した後、未延伸フィルムの片面もしくは両面から赤外線加熱ヒータを用いて加熱し、均一延伸に必要な十分な熱量を供給して瞬間的に延伸を開始・完了させる方法を採用することが好ましい。この場合の好ましい縦延伸倍率は、2.8～4.0倍であり、さらに好ましくは3.0～3.6倍である。

【 0 0 6 0 】

なお、B層表面のダイナミック硬度を5.0以下に制御して感熱転写記録材料用基材フィルムとして優れた特性を発現させるためには、前記縦延伸の赤外線加熱ヒータの出力をフィルムの表裏で独立制御すればよい。具体的には、B層がA層の片面に積層される場合にはB層側をより低温で加熱して延伸すればよく、またB層がA層の両面に積層される場合には、感熱転写記録面側をより低温で加熱して延伸すればよい。

【 0 0 6 1 】

次いで、縦1軸延伸フィルムをテンターに導入し、フィルムを横方向に延伸する。好ましい延伸温度は100～160℃であるが、前記温度範囲内で加熱昇温しつつ延伸処理を施すことがさらに好ましい。また、好ましい横延伸倍率は3.2～4.2倍であり、さらに好ましくは3.5～4.0倍の範囲である。

【 0 0 6 2 】

このようにして得られた2軸延伸フィルムに対し、テンター内で熱処理を施す。熱処理温度の設定は、200～240℃の範囲が好ましく、210～230℃の範囲がさらに好ましい。

【 0 0 6 3 】

また、フィルムの寸法安定性を向上（熱収縮率を低下）させるために、フィルムの製造工程中あるいはフィルムの製造後に加熱弛緩処理をフィルム長手方向及び／又は幅方向に施してもかまわない。弛緩処理の方法としては、（a）テンター内でクリップを開放あるいは端部を切断して弛緩処理する方法、（b）テンターを出てからフィルムを巻き取るまでの間にフィルムを再加熱して弛緩させる方法、（c）フィルム巻き取り後に別工程でアニール処理を実施する方法、等を採用することが出来る。

【 0 0 6 4 】

この場合、弛緩処理温度は150℃以上かつ前記の熱処理温度未満が好ましく、さらに好ましくは160～190℃である。

【 0 0 6 5 】

本発明の空洞含有複合ポリエステル系フィルムの熱収縮率（150℃×30分

）は、2 %未満であることが好ましく、より好ましくは1. 5 %未満、更に好ましくは1. 0 未満、最も好ましくは0. 5 %未満である。

【0 0 6 6】

また、本発明の空洞含有ポリエステル系フィルムの厚みは任意であるが、2 0 ~ 5 0 0 μ mであることが好ましい。

【0 0 6 7】

また、本発明の空洞含有複合ポリエステル系フィルムは、インキやコーティング剤などの塗れ性や接着性を改良するために、その少なくとも片面に塗布層を設けても構わない。塗布層を構成する化合物としては、ポリエステル系樹脂が好ましいが、この他にも、ポリウレタン樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、アクリル系樹脂など、通常のポリエステルフィルムの接着性を向上させる手段として開示されている化合物等が適用可能である。

【0 0 6 8】

塗布層を設ける方法としては、グラビアコート方式、キスコート方式、ディップ方式、スプレイコート方式、カーテンコート方式、エアナイフコート方式、ブレードコート方式、リバースロールコート方式など通常用いられている方法が適用できる。塗布する段階としては、フィルムの延伸前に塗布する方法、縦延伸後に塗布する方法、延伸処理の終了したフィルム表面に塗布する方法などのいずれの方法も可能である。

【0 0 6 9】

【実施例】

以下に、本発明の実施例および比較例を示す。また、本発明で用いた特性の評価方法を以下に示す。

【0 0 7 0】

(1) ポリエステル樹脂の固有粘度

フェノール6 0 重量%と1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン4 0 重量%の混合溶媒にポリエステル原料を溶解し、固形分をガラスフィルターで濾過した後、3 0℃にて測定した。

【0 0 7 1】

(2) ポリメチルペンテン及びポリスチレンの溶融粘度 (η_0 , η_s)

樹脂温度 285℃、剪断速度 100/秒における溶融粘度を、島津製作所製フローテスター (CFT-500) を用いて測定した。なお、剪断速度 100/秒での溶融粘度の測定は、剪断速度を 100/秒に固定して行うことが困難であるため、適当な荷重を用いて、100/秒未満の任意の剪断速度および当該速度よりも大きい任意の剪断速度で溶融粘度を測定し、縦軸に溶融粘度、横軸に剪断速度をとり、両対数グラフにプロットした。前記の 2 点を直線で結び、内挿により剪断速度 100/秒での溶融粘度 (η : ポイズ) を求めた。

【0072】

(3) フィルム全体の見かけ比重

J I S K - 7 1 1 2 記載の浮沈法による。

【0073】

(4) A層の空洞積層数密度

走査型電子顕微鏡を用いて、フィルムサンプルの異なる部位 5 箇所において、フィルムの縦延伸方向と平行でかつフィルム面に垂直な切断面を観察した。前記切断面を 300~3,000 倍の適切な倍率で観察し、A層の空洞の分布状態が確認できる写真を撮影した。写真画像上の任意の場所でフィルム表面から厚み方向に垂直に直線を引き、この直線に交わる A 層内の空洞の数 N (積層数) を計数した。また、この直線に沿って A 層の厚み T (μm) を測定し、A 層の空洞の積層数 N (個) を A 層の厚み T (μm) で除して A 層の空洞積層数密度 N/T (個/ μm) を求めた。なお、測定は写真 1 枚につき 5 箇所で行い、総計 25 箇所の A 層の空洞積層数密度を平均し、サンプルの空洞積層数密度 (個/ μm) とした。

【0074】

(5) フィルム表面のダイナミック硬度

島津製作所製ダイナミック超微小硬度計 (DUH-201) を用い、115°の三角すい圧子に 0.2 gf の荷重を与え、荷重と圧子の押し込み深さからダイナミック硬度を次式により求めた。

$$DH = 37.838 P / h^2$$

DH = ダイナミック硬度

P = 試験荷重 (g f)

h = 押し込み深さ (μ m)

【0075】

(6) 表面光沢度

日本電色工業社製 VGS-1001DP を用いて、60 度での反射率を求めた。

【0076】

(7) 熱転写感度特性 (相対画像濃度)

下記組成の塗工液を乾燥後重量が 4 g/m^2 となるようにフィルムの片面に塗工し、フィルムを寸法固定し 160°C で 30 秒間熱処理して記録層を形成し、熱転写受像シートを作成する。

水分散性共重合ポリエステル樹脂	:	2.0 重量部
水分散性アクリル・スチレン共重合樹脂	:	5.0 重量部
水分散性イソシアネート系架橋剤	:	0.5 重量部
水	:	67.4 重量部
イソプロピルアルコール	:	25.0 重量部
界面活性剤	:	0.1 重量部

【0077】

このようにして得た熱転写受像シートを A6 サイズにカットしたサンプルについて、市販のインクリボン (株式会社キャラベルデータシステム製、昇華転写プリンター用プリントセット P-PS100) 及び市販の熱転写プリンター (ボン電気株式会社製、熱転写型ラベルプリンター BLP-323) を用いて、印字スピード 100 mm/秒 、ヘッド電圧 18 V で印字する。印字パターンには、C (シアン)、M (マゼンタ)、Y (イエロー)、およびそれらを重ね印字した K (ブラック) の 4 色について、各色 $9 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$ の正方形のベタ文字を 7 個ずつ (計 28 個) A6 シート内に配置したパターンを用いる。

【0078】

印字後、マクベス濃度計 (TR-927) を用いて、CMYK 各色の反射濃度

を計測し、4色（計28カ所）の平均濃度を求める。

【0079】

同様に、市販の受像紙（株式会社キャラベルデータシステム製、昇華転写プリンター用プリントセットP-P S 1 0 0：天然紙の両面に発泡ポリプロピレンフィルムをラミネートし、記録層を形成したもの）についても、同様の方法で平均濃度を求め、市販の受像紙の濃度に対するサンプルの濃度の比率（％）で熱転写感度特性を評価する。

【0080】

（8）ハンドリング性

フィルム長手方向に5cm長、直角方向に1cm幅の短冊状に切り取り、直径1.4mmの金属ピンでしごく。このとき、フィルムに生じた折れ、シワの状態を3段階に評価した。評価基準は以下の通りである。

○：折れ・シワは、ほとんど発生しない

△：強くしごく、わずかに折れ・シワが発生する

×：容易にシワ・折れが発生する

【0081】

（9）B層の厚み

フィルムの切断面を電子顕微鏡で写真撮影し、スケールから実測した。

【0082】

（10）隠蔽性

J I S K-7105に記載された方法により、全光線透過率（単位：％）を測定し、隠蔽性の指標とした。この値が小さい程、隠蔽性が大きいことを示す。

【0083】

（11）色調

J I S Z 8 7 2 9 - 1 9 9 4 に準じ、L値及びb値で評価した。L値が高い程、またb値が低い程、白度が高いと判断する。

【0084】

（12）印刷性

UV硬化インキ（株式会社セイコーアドバンス製、UVA710 ブラック）

を印刷後、照射エネルギー $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で紫外線照射処理を行い印刷サンプルを得た。得られたサンプルを目視により以下のように判定した。

○：高品位に印刷できる

△：品位は劣るが、実用上問題なし

×：印刷ムラがあり、実用上も問題あり

【0085】

(13) 帯電防止性

23℃、65%RHで24時間シーズニングした後、その雰囲気下で高抵抗率計（三菱油化株式会社製、ハイレスターIP）を用いて印加電圧500ボルトにてフィルム表面の表面抵抗率（ Ω / \square ）を測定した。

【0086】

実施例1

（空洞形成剤の製造）

熔融粘度（ η_0 ）1,300ポイズのポリメチルペンテン（PMP）樹脂60重量%、熔融粘度2,000ポイズのポリプロピレン（PP）樹脂20重量%、及び熔融粘度（ η_s ）3,900ポイズのポリスチレン（PS）樹脂20重量%をペレット混合して、285℃に温調したベント式二軸押出機に供給、混練して空洞形成剤（原料a）を製造した。

【0087】

（ポリエステル製造）

シリカ粒子含有ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂を次の方法で得た。エステル化反応缶を昇温し、200℃に到達した時点で、テレフタル酸を86.4重量部及びエチレングリコールを64.4重量部からなるスラリーを仕込み、攪拌しながら触媒として三酸化アンチモンを0.03重量部及び酢酸マグネシウム4水和物を0.088重量部、トリエチルアミンを0.16重量部添加した。

【0088】

次いで、加圧昇温を行いゲージ圧0.343MPa、240℃の条件で、加圧エステル化反応を行った。その後、エステル化反応缶内を常圧に戻し、リン酸ト

リメチル 0.040 重量部を添加した。さらに、260℃に昇温し、リン酸トリメチルを添加した15分後に、平均粒子径（島津製作所製、SA-CP3）が1.0 μm の凝集体シリカ粒子のエチレングリコールスラリー（スラリー濃度：140 g/L）を、生成ポリエステルに対し、500 ppmとなるよう添加した。15分後、得られたエステル化反応生成物を重縮合反応缶に移送し、280℃の減圧下で重縮合反応を行った。重縮合反応終了後、95%カット径が28 μm のナスロン製フィルターで濾過処理を行い、固有粘度が0.62 dl/gのポリエチレンテレフタレート（原料b）を製造した。

【0089】

（酸化チタン粒子含有マスターバッチの製造）

上記のポリエチレンテレフタレート（原料b）と表面にシロキサン処理を施した平均粒径 0.2 μm のアナターゼ型二酸化チタン粒子（堺化学工業株式会社製）を重量比50/50で混合し、ベント式混練機で混練して、二酸化チタン粒子含有マスターバッチ（原料c）を製造した。

【0090】

（フィルムの製造）

加熱真空乾燥を施した前記原料を a/b/c = 7/88/5（重量比）となるように連続計量・連続攪拌してA層の原料とした。次に、この原料をダブルフライトの単軸押出機に供給して熔融混練し、ギアポンプ、フィルター、直径50 mmの短管内部に装着された12エレメントのスタティックミキサーを経由して、直ちにフィードブロック（共押出し接合器）に供給した。このとき、スタティックミキサー部で生じた圧損は3.7 MPaであった。

【0091】

一方、B層の原料には前記原料を b/c = 60/40（重量比）となるように連続計量したものを扱い、ベント式2軸押出し機に供給して熔融混練し、ギアポンプ、フィルターを経由して前記フィードブロックに供給した。

【0092】

フィードブロックでは、前記A層の両面に前記B層を同じ厚みとなるように接合した。このとき、延伸前の各層の厚み比率が B/A/B = 10/80/10と

なるように、A層側及びB層側の押出機及びギアポンプの回転数を制御した。

【0093】

次いで、フィードブロックで接合した溶融ポリマーを、フィードブロック直下に連結されたコートハンガーダイに供給し、表面温度30℃の冷却ドラム上にキャストして、厚さ0.71mmの未延伸フィルムを製造した。

【0094】

次に、前記の方法で得られた未延伸フィルムを、加熱ロールを用いて65℃に加熱した後、周速が異なるロール間で3.1倍に延伸した。このとき、低速ロールと高速ロールの中間部に、フィルムを挟んで対向する位置に集光IRヒータを設置し、フィルムを均一延伸するために必要十分な熱量をフィルムの両面から均等に与えた。

【0095】

次に、得られた1軸延伸フィルムをテンターに導入し、120℃から150℃に加熱昇温しつつ幅方向に3.9倍の延伸を行った。さらに、テンター内で、230℃で7秒間の熱処理を施して、厚さ75 μ mの空洞含有複合ポリエステル系フィルム（実施例1）を製造した。得られたフィルムの特性値を表1に示した。

【0096】

実施例2

実施例1で使用したスタティックミキサーを取り外した。

これ以外の製造条件は実施例1に従い、厚さ74 μ mの空洞含有複合ポリエステル系フィルム（実施例2）を製造した。このようにして得られたフィルムの特性値を表1に示した。

【0097】

比較例1

実施例1で用いた溶融粘度(η_0)1,300ポイズのポリメチルペンテン(PMP)に代えて、溶融粘度(η_0)4,300ポイズのポリメチルペンテン(PMP)を用い、空洞形成剤(原料d)を製造した。また、A層の原料混合比率は、d/b/c=11/84/5(重量比)とした。

これ以外の製造条件は実施例1に従い、厚さ75 μ mの空洞含有複合ポリエス

テル系フィルム（比較例 1）を製造した。このとき、スタティックミキサー部で生じた圧損は 3. 8 MPa であった。このようにして得られたフィルムの特性値を表 1 に示した。

【0 0 9 8】

比較例 2

実施例 1 で使用したスタティックミキサーを取り外すとともに、比較例 1 と同じ原料組成とした。

これ以外の製造条件は実施例 1 に従い、厚さ 7 4 μ m の空洞含有複合ポリエステル系フィルム（比較例 2）を製造した。このようにして得られたフィルムの特性値を表 1 に示した。

【0 0 9 9】

比較例 3

実施例 1 において、A 層の原料組成を $a / b / c = 2 1 / 7 4 / 5$ （重量比）に変更した。また、最終的なフィルム厚みが 7 5 μ m となるよう、A 層側の押出機及びギアポンプの回転数を制御した。

これ以外の製造条件は実施例 1 に従い、厚さ 7 5 μ m の空洞含有複合ポリエステル系フィルム（比較例 3）を製造した。このとき、スタティックミキサー部で生じた圧損は 2. 4 MPa であった。このようにして得られたフィルムの特性値を表 1 に示した。

【0 1 0 0】

実施例 3

実施例 1 の縦延伸終了後、ワイヤーバー（No. 5）を用いて下記組成のコート液をフィルムの両面に塗布・乾燥し、直ちにテンターに導入して横延伸した。

横延伸以降の製造条件は実施例 1 に従い、厚み 7 8 μ m の被覆層を有する空洞含有複合ポリエステル系フィルム（実施例 3）を製造した。このようにして得られたフィルムの特性値を表 2 に示した。

【0 1 0 1】

なお、用いたコート液の組成（単位：重量％）は、以下の通りである

1. 水分散性共重合ポリエステル樹脂：2. 5

2. 末端イソシアネート基を親水性基でブロックした

水溶性ウレタン樹脂：4. 0

3. 第4級アンモニウム塩系帯電防止剤：0. 5

4. 平均粒径0. 4 5 μ mのシリカ粒子：6. 0

5. 平均粒径0. 8 μ mの炭酸カルシウム粒子：2. 0

7. 水：6 0

8. イソプロピルアルコール : 2 5

【0 1 0 2】

実施例 4

実施例 3 で得られたフィルムを裁断してフラフ状とした後、単軸のベント式押し出し機（フラフエクストルuder）に供給して押し出し、再生ペレット（自己回収原料）（原料 e）を製造した。次に、実施例 3 において、A 層の原料組成を a / b / e = 4 / 4 6 / 5 0（重量比）に変更した。

これ以外の製造条件は実施例 3 に従い、自己回収原料を含有し、かつ被覆層を有する厚さ 7 7 μ m の空洞含有複合ポリエステル系フィルム（実施例 3）を製造した。このとき、スタティックミキサー部で生じた圧損は 3. 2 MP a であった。このようにして得られたフィルムの特性値を表 2 に示した。

【0 1 0 3】

比較例 4

実施例 3 において、B 層の原料組成を b = 1 0 0 % に変更した。これ以外の製造条件は実施例 3 に従い、被覆層を有する厚さ 7 6 μ m の空洞含有複合ポリエステル系フィルム（比較例 4）を製造した。このとき、スタティックミキサー部で生じた圧損は実施例 3 と同一であった。このようにして得られたフィルムの特性値を表 2 に示した。

【0 1 0 4】

比較例 5

実施例 4 において、B 層の原料組成を b = 1 0 0 % に変更した。これ以外の製造条件は実施例 4 に従い、自己回収原料を含有し、かつ被覆層を有する厚さ 7 5 μ m の空洞含有複合ポリエステル系フィルム（比較例 5）を製造した。このとき

、スタティックミキサー部で生じた圧損は実施例 4 と同一であった。このようにして得られたフィルムの特性値を表 2 に示した。

【0105】

実施例 5

実施例 1 で用いたフィードブロック（2 種 3 層用）を取り外し、代りに 2 種 2 層用のフィードブロックを設置した。また、A 層の原料組成は $a/b/c = 8/87/5$ （重量比）とした。一方、B 層の原料組成は、 $b/c/[\text{蛍光増白剤（OB-1）をポリエチレンテレフタレート中に 5 重量％含有するマスターバッチ}] = 30/65/5$ （重量比）とした。

【0106】

そして、A 層の片面に B 層を積層し、延伸前の各層の厚み比率が $A/B = 93/7$ となるように、A 層側及び B 層側の押出機及びギアポンプの回転数を制御した。次いで、フィードブロックで接合した溶融ポリマーをフィードブロック直下に連結したコートハンガーダイに供給し、表面温度 30°C の冷却ドラム上に、A 層面がドラム面となるようにキャストして、厚さ 0.47 mm の未延伸フィルムを製造した。このとき、スタティックミキサー部で生じた圧損は 3.9 MPa であった。

【0107】

次に、前記の方法で得られた未延伸フィルムを、加熱ロールを用いて 72°C に加熱した後、周速が異なるロール間で 3.4 倍に延伸した。このとき、低速ロールと高速ロールの中間部に設置した集光赤外線ヒータを用い、フィルムの A 層面側のみを加熱し、均一延伸するために必要十分な熱量を与えた。

【0108】

得られた 1 軸延伸フィルムをテンターに導入し、 120°C から 150°C に加熱昇温しつつ幅方向に 3.9 倍の延伸を行った。さらに、テンター内で、 220°C で 5 秒間の熱処理を施して、厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ の空洞含有ポリエステル系フィルム（実施例 5）を製造した。得られたフィルムの特性値を表 3 に示した。

【0109】

比較例 6

実施例 5 で使用したスタティックミキサーを取り外した。また、A 層の原料組成を $a/b/c = 11/84/5$ (重量比) に変更した。さらに、縦延伸に際し、未延伸フィルムの加熱には集光 IR ヒーターを用いず、加熱ロールを用いて 83℃ に加熱して 3.2 倍に延伸した。

【0110】

これ以外の製造条件は実施例 5 に従い、厚さ 52 μm の空洞含有複合ポリエステル系フィルム (比較例 5) を製造した。このようにして得られたフィルムの特性値を表 3 に示した。

【0111】

【表 1】

実施例 1		実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
A層の組成	組成比率 (重量比)	PET	90.5	90.5	86.5
		PMP	4.2	4.2	6.6
	η_o/η_s Ps/Po Pt	PS	1.4	1.4	2.2
		PP	1.4	1.4	2.2
		TiO ₂	2.5	2.5	2.5
B層の組成比率(重量比)	η_o/η_s Ps/Po Pt	0.33	0.33	0.33	0.33
		7	7	11	16
製造時のスタティックミキサー使用	PET TiO ₂	80	80	80	80
		20	20	20	20
フィルム全体の複合構成(μm) ; B/A/B		あり	なし	あり	なし
フィルム全体の見かけ比重		6/63/6	6/62/6	6/63/6	6/63/6
A層の空洞積層数密度(個/μm)		1.08	1.11	1.10	0.84
B層表面の光沢度(%)		0.31	0.22	0.19	0.22
ハンドリング性		50	51	50	43
全光線透過率(%)		○	△	×	×
色調		6.5	7.2	7.9	8.0
		95	95	95	96
		1.2	1.2	1.2	1.2

【0 1 1 2】

【表 2】

		実施例 3	実施例 4	比較例 4	比較例 5
A層の自己回収原料使用比率(重量%)		0	50	0	50
B層の組成比率(重量比)	PET	80	80	100	100
	TiO ₂	20	20	0	0
フィルムの複合構成(μm) ; B/A/B		6/63/6	6/62/6	6/61/6	6/60/6
被覆層	被覆面 厚み(μm)	両面 各 1.5	両面 各 1.5	両面 各 1.5	両面 各 1.5
フィルム全体の見かけ比重		1.08	1.09	1.10	1.11
A層の空洞積層数密度(個/μm)		0.31	0.36	0.30	0.34
B層表面の光沢度(%)		13	13	19	22
ハンドリング性		○	○	○	○
全光線透過率(%)		6.4	6.0	12.3	11.8
色調	L	94	94	89	88
	b	1.2	1.2	1.9	3.2
印刷性		○	○	△	△
帯電防止性(logΩ/□)		10.5	10.7	11.2	11.0

【0 1 1 3】

【表 3】

			実施例 5	比較例 6
A層の組成	組成比率 (重量比)	PET	89.5	86.5
		PMP	4.8	6.6
		PS	1.6	2.2
		PP	1.6	2.2
TiO ₂		2.5	2.5	
		η_o/η_s	0.33	0.33
		Ps/Po	0.33	0.33
		Pt	8	11
B層の組成比率(重量比)		PET	67.25	67.25
		TiO ₂	32.50	32.50
		OB-1	0.25	0.25
製造時のスタティックミキサー使用			あり	なし
製造時の縦延伸加熱方法			IR併用 (片面)	加熱ロール
フィルムの複合構成(μm) ; A/B			45/5	47/3
フィルム全体の見かけ比重			0.99	1.01
A層の空洞積層数密度 (個/μm)			0.27	0.19
B層表面のダイナミック強度			1.9	5.6
B層表面の光沢度 (%)			41	35
ハンドリング性			○	×
全光線透過率(%)			8.2	9.0
色調		L	94	92
		b	1.2	1.2
熱転写感度特性 (%)			104	92

【0114】

表から、以下のように考察することが出来る。

実施例 1～5 の空洞含有複合ポリエステル系フィルムは、本発明で規定される要件を満足しているため、合成紙としての優れた特性（印刷性、白色度再現性、隠蔽性等）を有し、かつ優れたハンドリング性を有している。

【0115】

これに対し、表 1 から、A 層の空洞積層数密度が本発明の要件を満足しない場合（比較例 1 及び比較例 2）には、フィルムのハンドリング性が不十分となることが分かる。また、表 1 からは、例え A 層の空洞積層数密度が本発明の要件を満足する場合でも、フィルム全体の見かけ比重が本発明で規定される要件を下回る場合（比較例 3）にはフィルムのハンドリング性が不十分となることも分かる。

【 0 1 1 6 】

次に、表 2 からは、B 層中の白色無機微粒子の含有量が本発明の要件を満足しない場合（比較例 4 及び比較例 5）には、フィルムの隠蔽性（全光線透過率）と白色度（色調）が不十分となることが、また印刷性が若干低下することが分かる。更に、フィルム製造時に発生する屑を自己回収原料として再生使用した場合、本発明のフィルム（実施例 4）では非回収製品（実施例 3）と比較しても全く色調変動が認められないのに対し、B 層中の白色無機微粒子の含有量が本発明の要件を満足しない場合（比較例 5）には、非回収製品（比較例 4）と比較してフィルムの色調変動（特に、b 値）が著しいことが分かる。

【 0 1 1 7 】

また、表 3 から、B 層表面のダイナミック硬度と光沢度が本発明で規定される好ましい要件を満足する場合（実施例 5）には、感熱転写記録材料用基材フィルムとして、優れた感熱転写感度特性が得られることが分かる。

【 0 1 1 8 】

これに対し、B 層表面のダイナミック硬度が本発明で規定される好ましい範囲を超える場合（比較例 6）には、感熱転写感度特性が低下していることが分かる。また、印刷物の状態を観察した結果、実施例 5 では均一な発色濃度が得られていたのに対し、比較例 6 では濃度ムラ（特に、ハイライト部でザラツキ大）を生じており、印刷品位が劣っていた。更に、比較例 6 では、A 層の空洞積層数密度が本発明で規定する範囲を満足しないので、フィルムのハンドリング性に関しても不十分であることが分かる。

【 0 1 1 9 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の空洞含有ポリエステル系フィルムは、中心層（

A層)である空洞含有層における空洞の分散状態に優れているため、空洞含有層(A層)の空洞積層数密度(フィルム厚みに対するフィルム厚み方向の空洞の数)が多い。さらに、フィルム全体の見かけ比重を特定化しているため、合成紙としての優れた特性(印刷性、白色度再現性、隠蔽性等)を維持しながら、フィルムのハンドリング性(耐折れシワ性)を改良することができる。また、表面層(B層)を設けることによりフィルム表面強度が向上し、さらにB層中に白色無機微粒子を特定量含有しているため、フィルムの隠蔽性と白色度(色調)に優れている。さらに、表層のB層表面の硬さや光沢が適正化されているため、感熱転写記録時の感度特性にも優れている。したがって、本発明の空洞複合ポリエステル系フィルムは、ラベル、伝票、商業印刷などの一般用はもちろんのこと、感熱記録材料用基材フィルムとして特に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 合成紙としての優れた特性（印刷性、白色度再現性、隠蔽性等）を有し、かつハンドリング性が改良された空洞含有複合ポリエステル系フィルム、及びハンドリング性及び感度特性に優れた感熱転写記録材料用基材フィルムを提供する。

【解決手段】 ポリエステル樹脂と、前記樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂を含有する組成物からなる空洞含有層（A層）と、A層の少なくとも片面に共押し出し法により積層された、白色無機微粒子を5～45重量%含有するポリエステル層（B層）からなる複合フィルムであって、フィルム全体の見かけ比重が0.85～1.35であり、かつA層の空洞積層数密度が0.20個/ μm 以上である空洞含有複合ポリエステル系フィルム。

さらに、前記フィルムのB層表面のダイナミック硬度が5.0以下であり、かつ前記表面の光沢度が20%以上である感熱転写記録材料用基材フィルム。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 1 6 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号
氏 名 東洋紡績株式会社